Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

FORM NO. 51-61
MAY 1949

CLASSIFICATION SECRET/CONTROL - U.S. OFFICIALS ONLY

50X1-HUM

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

INFORMATION REPORT

REPORT

CD NO.

COUNTRY Germany

DATE DISTR. 30 August 1949

SUBJECT Studies on Photographic Fixing Processes

NO. OF PAGES

PLACE ACQUIRED

NO. OF ENCLS. (LISTED BELOW)

DATE OF INF ACQUIRED

SUPPLEMENT TO REPORT NO.

50X1-HUM

THIS DOCUMENT CONTAINS INFORMATION AFFECTING THE NATIONAL DEFENSE OF THE UNITED STATES WITHIN THE MEANING OF THE ESPIONAGE ACT 50 U. S. C., 31 AND 32, AS AMENDED. ITS TRANSMISSION OR THE REVELATION OF ITS CONTENTS IN ANY MANNER TO AN UNAUTHORIZED PERSON IS PROHIBITED BY LAW. REPRODUCTION OF THIS FORM IS PROHIBITED.

THIS IS UNEVALUATED INFORMATION

50X1-HUM

studies made by Professors Walther Jänicke and Karl Hauffe concerning fixing processes in photography. These are sent to you for retention in the belief that they may be of interest to you.

50X1-HUM

50X1-HUM

CLASSIFICATION SECRET/CONTROL - U.S. OFFICIALS ONLY

STATE	NAVY	NSRB	DISTRIBUTION
ARMY	AIR	ORE X	OSI

50X1-HUM

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

"Über die Kinetik der Auflösung schwer löslicher Silbersalze durch Komplexbildung. I.)

(Zur Theorie des photographischen Fixierprozesses)

von Walther J a e n i c k e und Karl H a u f f e.

--

Ein technisch wichtiges Beispiel der Umwandlung schwer löslicher Salze in lösliche Komplexverbindungen ist der photographische Fixierprozess, bei dem die Silberhalogenide der Schicht mit Stoffen wie Natriumthiosulfat oder Kaliumcyanid behandelt werden, wodurch sich wasserlösliche Verbindungen bilden (1)

Das Ziel dieser und der folgenden Arbeiten ist die Klärung der Kinetik dieses Vorgangs gleichzeitig als Beispiel für solche in der Chemie häufig benutzten Reaktionen.

Bei den zahlreichen Arbeiten über den Fixierprozess ist vor allen Dingen die Abhandlung von Sheppard und Mees (2) bemerkenzwert, die zwar eine etwas anfechtbare optische Untersuchungsmethode anwandten, jedoch Ergebnisse erhielten, die wir im wesentlichen bestätigen konnten. Jedoch sind auch diese Arbeiten an photographischen Emulsionen durchgeführt worden, also an äusserst komplizierten Systemen ohne klar definierte Oberflächen, Kristallzusammensetzung und Diffusionsbedingungen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Mechanismus der Auflösung von Silberhalogeniden in Abhängigkeit von den komplexbildenden Stoffen, ihren Konzentrationen und der Temperatur an Hand eines einfachen Systems untersucht, das aus einheitlichen Silberhalogeniden bekannter Oberfläche und einfacher geometrischer Form besteht, und bei der für definierte Bewegung des Lösungselektrolyten gesorgt wird. In Prinzip liegt also eine ähnliche Versuchsanordnung wie beispielsweise bei den Arbeiten von W. Nernst und E. Frunner (3) vor.

(1) Vgl.u.a. den Artikel von K. Meidinger im Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie, herausgegeben von Hay und Rohr, Wien 1930 Band
(2) S.E.Sheppard und C.E.K.Mees,Untersuchungen über die Theorie des photographischen Prozesses, Halle 1912
(3) W. Nernst Z.Phys.Chem.47 (1904) 52
H. Brunner Z.phys.Chem.47 (1904) 56

SECRET CONTROL U.S. OFFICIALS ONLY

50X1-HUM

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

A. Vorauchsmethodik.

Um die Auflösungsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Versuchsbedingungen messend zu verfolgen, war es nötig, eine Methode anzuwenden, die es gestattet, auf einfache und schnelle Weise eine grosse Anzahl von Bestommungen der von einer unveränderlichen Oberfläche gelösten Silberhalogenidmengen durchzuführen.

Zu diesen Zwecke erzeugten wir durch elektrolytische Polarisation eine Silberhalogenidschicht bekannter Menge, tauchten sie in das komplexbildende Lösungsmittel und bestimmten anschliessend den verbliebenen Rest der Schicht auf elektrischem Weg. Das während der Behendlungszeit gelöste Silberhalogenid ergab sich dann aus der Differenz der beiden Messungen.

Zur Mengenbestimmung beim Auf- und Abbau der Schicht verhalf uns eine von C. Wagner und Mitarbeitern (4) entwickelte Methode, die bereits von W.E. Campbell und U.B. Thomas (5) sowie von U.R. Evans und L.C. Bannister (6) anderen Systemen angewandt wurde.

Sie beruht darauf, dass ein ekeltrischer Strom, der zwischen Silberelektroden durch eine Halogenidionen enthaltene Lösung fliesst, anodisch ohne jeden störenden Elektrodenvorgang Silber in Lösung bringt, das sich mit dem Halogenid der Lösung sofort zu Silberhalogenid umsetzt und als gut haftende Deckschicht auf dem Silber abscheidet. (7) Das so entstandene Silberhalogenid zeigt auch bei Zimmertemperatur derartige Kationenleitfähigkeit, dass sich die Schichten mühelos auf mehrere /M Dicke bringen lassen, wobei sich die Gesamtmenge exakt aus der durchgeflossenen Ladung i . t berechnen lässt. Durch Umkehr der Stromrichtung wird der Kristall ebenfalls ohne jeden weiteren Elektrodenvorgang abgebaut, indem das Silber-Jon entladen wurd und das Halogenid wieder in Lösung geht. Erst wenn die letzten Spuren der Deckschicht abgebaut sind, setzt der nächste Kathodenprozess ein, der in vorliegenden Fall in Wasserstoffbildung besteht. Dabei belädt sich die Elektrode mit Wasserstoff und es stellt sich das der jeweiligen Lösung entsprechende Potential der Wasserstoffelektrode ein, was durch einen Potentialsprung angezeigt wird. Er dient als Indikator für den Abbau der Deckschicht und wird gegen eine Vergleichselektrode gemessen , die zweckmässig aus einem Ag/AgCl - draht besteht, der gleichzeitig in die Lösung taucht. Dann ist bis zum vollendeten Abbau die Spannung (abgesehen von einer geringfügigen Polarisation) gleich Null, steigt dann aber sprunghaft auf 0,5 bis 1 V an.

(4) Nach unveröffentlichen Untersuchungen von C. Wagner, H.Hammen, K.Hauffe,(Vgl.C.Wagner,H.Hammen Diss.Hammen,Darmstadt 1941
(5) W.E.Campbell u.U.B.Thomas Trans.Elektrochem.Soc. 76 309 (1939)
(6) U.B.Evans u.L.C.Bannister Proc.Roy.Soc.A.125 370 (1939)
(7) Derart müssen Elektrodenvorgänge stets verlaufen, wenn die Stromspannungskurven der verschiedenen möglichen Reaktionen so liegen, dass keine störende Mischpotentialbildung auftreten kann. (C.Wagner W. Traud Z. Elektroch. 44, 391 (1938)

B. Apparatur und Durchführung der Versuche

Die zum Schichtauf-und - abbau dienende Schaltung ist in Abb. 1 dargestellt. Da es wichtig schien, unabhängig von allen Widerstandsänderungen in der Schicht die Stromstärke konstant zu halten, erhielt der Stromkreis einen so hohen Gesamtwiderstand, dass sämtliche Vorgänge in der Zelle ihn praktisch unbeeinflusst liessen. Die dazu notwendige hohe konstante Spannung (280 V=) wurde einem stabilisierten Netzgerät entnommen. Die Stromstärke von 24 m A wurde an einem Präzisions-Milliamperemeter A abgelesen und konnte mit einem Vorwiderstand R_1 (Radiopotentiometer) geregelt werden. Hinter dem Milliamperemeter befindet sich ein Polwender P, von dem aus der Strom über zwei hintereinandergeschaltete Elektrolysierzellen verläuft. Die Gegenelektroden GE bestehen aus einer Silberdrahtspirale, in deren Zentrum die zylindrischen Arbeitselektroden AE, deren Auflösung untersucht werden soll, angebracht sind. Die Vergleichselektroden VE sind mit Silberhalogenid überzogene Silberdrähte, die in die Aufbaulösung eintauchen. Die Spannung zwischen Vergleichselektrode und Arbeitselektrode wird jeweils über einen Widerstand R_2 von ca 20 KOhm mit Hilfe eines kleinen schnell schwingenden Galvanometers (Mirravi von Hartmann und Braun, Stromempfindlichkeit 1.10^{-6} A/°) beobachtet.

Gegenelektrode und Vergleichselektrode sind in einem Gummistopfen befestigt, der in der Mitte ein grosses Loch zum Einführen der Arbeitselektrode trägt und auf das zylindrische Elektrolysiergefäss aufgesetzt ist. Als Badflüssigkeitdient ein Essigsäure-Dreiumacetat-Puffer mit einem Zusatz von 0,3 Mol/Liter Kaliumchlorid, -bromid, oder -jodid, je nach dem Silberhalogenid, das aufgebaut werden soll.

Nach der Herstellung der Schicht kommen die Arbeitselektroden für bestimmte Zeiten in das Lösungsmittel. Um hier reproduzierbare Resultate zu erhalten, ist eine konstante und wohldefinierte Rührung entscheidend. Nach einer grossen Zahl von Versuchen mit

50X1-HUM

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

verschiedenen Rührmethoden wurde schliesslich eine Anordnung entwickelt, bei der zylindrische Elektroden senkrecht in der Achse von schaufelradförmigen Rührern angebracht sind, wie es Abb. 2 zeigt.

Die Elektroden bestehen aus Kupferrohren von 4mm Ø, deren unteres Ende einen starken galvanischen Silberüberzug erhält (etwa 0,05mm). Über die obere Hälfte ist ein Glasrohr geschoben und mit Picein festgekittet. Bis auf eine genau gemessene Zylinderfläche von ca 7cm2 sind die Elektroden mit einer Lösung von Trolitul in Toluol abgedeckt. Beide Elektroden sind mit einem Handgriff verbunden, der oben die Stromzuführungen trägt. An ihm ist in der Mitte zwischen beiden Elektroden ein starker Glasstab befestigt, der beim Herausziehen aus dem Rührsystem als Führung dient, indem er in einem Messingrohr gleiten kann (Abb. 2).

Die Achsen der Rührer sind in Kugellagern laufende Messingrohre, in die die Elektroden gerade hineinpassen. Man lässt sie bei Versuchsbeginn rasch hineingleiten und zieht sie nach der gewünschten Behandlungszeit ebenso schnell wieder heraus, was nach etwas Übung sehr gut gelingt. Die Rührer selbst sind ganz Trolitul zusammengeklebt und tragen zwei Schaufeln. Es wurde, soweit es irgend möglich war, versucht, Elektroden und Rührer genau zu justieren.

Die Rühreinrichtung wird durch Riemen mit einem Synchronmotor angetrieben und macht 150 Umdrehungen/Minute.

Die Versuche wurden in Bechergläsern L von 250 cm3 Inhalt vorgenommen. Nach der gewünschten Lösungszeit wurden die Elektroden rasch in destilliertes Wasser getaucht. Hierbei wird die Reaktion sofort zum Stillstand gebracht. Der Aufbau der Schicht und ihre Lösung erfolgte in einem Thermostaten T.

Dass stets Schichten auf zwei Elektroden erzeugt wurden, bringt verschiedene Vorteile:

Die als Resultat erhaltene Zeit ergibt sich als Differenz zweier Werte. Ist die gelöste Menge nur ein kleiner Teil der gesamten Schicht, so ist der Wert infolge unvermeidlicher Stromschwankungen etc.. recht ungenau. Eine Vergleichsmessung an einer nicht dem Lösungsmittel ausgesetzten Schicht, die durch denselben Strom auf- und abgebaut wird, kompensiert diesen Fehler weitgehend, da man so direkt die Zeitdifferenz ablesen kann. Sind die gelösten Mengen dagegen relativ gross, erhält man die doppelte Zahl von Messpunkten, wenn beide Elektroden gleichzeitig

.....

mit dem Lösungsmittel behandelt werden. Auf diese Weise lassen sich Verschiedenheiten in der Rührung und ähnliche Versuchsfehler leicht mitteln. Weiterhin können gleichzeitig erzeugt Schichten hintereinander gelöst werden, wobei Fehler in der Bestimmung der Lösungszeit ersichtlich werden. Schliesslich gibt die Benutzung zweier Elektroden die Möglichkeit den Einfluss von Zusätzen zum Lösungsmittel genau zu studieren, wenn die eine Elektrode stets mit einer Testlösung ohne Zusatz behandelt wird.

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Versuche wird durch eine Reihe von Fehlerquellen beeinträchtigt. Abgesehen von etwaigen Verschiedenheiten in der Schichtoberfläche, deren Einfluss schwer abzuschätzen ist, fallen hierunter z.B. unvermeidliche Schwankungen der Stromstärke, die allerdings, wo es möglich war, durch Nachregeln des Widerstandes ausgeglichen wurden, und keinesfalls mehr als 0,2 % der gesamten Elektrizitätsmenge betrugen. Trotzdem kann diese Schwankung das Resultat bis zu etwa ± 3 % fälschen, da es zuweilen als kleine Differenz relativ grosser Werte erhalten wird. Meist wurde jedoch in solchen ungünstigen Fällen die zweite Elektrode in der oben beschriebenen Weise benutzt, sodass dieser Fehler nicht mehr als 1 % beträgt. Weiterhin ist die Messung der Elektrodenflächen nur auf etwa ± 0,5 % durchführbar. Wichtiger sind unvermeidliche Änderungen in der Justierung der Rühreinrichtung. Diese zeigten sich z.B. indem etwas andre Resultate erhalten wurden, wenn Elektroden und Rührer vertauscht wurden. Die so gefundenen Unterschiede waren meist geringer als 5 %.

Schliesslich kommen noch zwei Unsicherheiten hinzu, die mit wachsender Lösungszeit abnehmen : Die Zeitdauer von etwa 0,2 sec. von Herausziehen der Elektroden aus den Reaktionsgefäss bis zum Abspülen und die Dauer des Potentialsprunges. Da dieser nicht stets gleich scharf ist, wurde das Überqueren eines bestimmten Skalenwertes am Galvanometer gestoppt. Dies bringt eine Unsicherheit von etwa 0,5 sec. hinzu. Beide Fehler sind bei längeren Zeiten völlig zu vernachlässigen.

Der mittlere Fehler der Absolutwerte kann etwa ± 3 % betragen, während Vergleichsmessungen genauer sind. (1)

Nach je 5 Versuchen wurden die Arbeitselektroden in Kalium-Silbercyanid-Lösung neu versilbert, um die Oberflächen immer wieder in denselben Zustand zu bringen, und um in Lösung gegangenes Silber zu ersetzen. Ausserdem mussten die Elektroden bevor eine neue Schicht aufgebaut wurde, kräftig abgewischt werden, da sich meist (besonders bei Silberjodid) nicht alles

(1) Wie Vergleichsversuche bei Rotlicht und diffusem Tageslicht zeigten, lag ein Einfluss der Belichtung innerhalb der Fehlergrenzen, so dass alle Versuche bei Tageslicht ausgeführt werden konnten.

.....

50X1-HUM

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Silber wieder in die Schichtoberfläche einbaute, sondern beim Abbau z.T. als grau(schwarzer Belag abschied. Wurde er nicht entfernt, litt die Haftfestigkeit der Schicht.

Die Silberhalogenidbeckschichten gehen je nach der Rauhigkeit der Unterlage und der Schichtdicke schwach rosa bis grau-schwarz aus. Ihre Dicke betrug durchschnittlich 2 μ. Es wurde bei der Lösung darauf geachtet, dass möglichst noch eine etwa 1 μ dicke Schicht zurückblieb, um sicher zu sein, dass die gesamte Oberfläche der Elektrode stets mit Silbersalz bedeckt blieb. Ob die so erzeugten Schichten sich in ihrer Löslichkeit wesentlich von der gefällten oder geschmolzenen Halogenids unterschieden, kann auf Grund der vorliegenden Messungen nicht angegeben werden.

C. Allgemeines zur Bildung der Komplexe -

Bei jeder heterogenen Reaktion müssen die Partner durch Diffusion an die Phasengrenze gebracht werden, dort reagieren, und die Reaktionsprodukte wegdiffundieren.

Nimmt man als Beispiel die Auflösung des Silberchlorids durch Thiosulfat oder Cyanid, so sind die einzelnen Schritte etwa :

I. Zudiffusion von $S_2O_3^{--}$ oder CN^-

II. Bildung der ersten Reaktionsstufe, etwa :

$$AgCl + S_2O_3^{--} \longrightarrow AgS_2O_3^- + Cl^-$$

$$AgCl + CN^- \longrightarrow AgCN + Cl^-$$

III. Bildung höherer Komplexe, z.B. nach den Reaktionen

$$AgS_2O_3^- + S_2O_3^{--} \longrightarrow Ag(S_2O_3)_2^{---}$$

$$AgCN + CN^- \longrightarrow Ag(CN)_2^-$$

IV. Wegdiffusion der Reaktionsprodukte Chlorid und Komplex.

.....

Im stationären Zustand, der allein übersichtliche Verhältnisse liefert, muss die Geschwindigkeit jedes einzelnen dieser gleichzeitig verlaufenden und miteinander gekoppelten Vorgänge gleich sein, wobei der langsamste die Umsatzgeschwindigkeit bestimmt.

D. Die Diffusionsbedingungen an der Grenzfläche -

Einfach liegt der Fall, wenn die Reaktion rein heterogen verläuft d.h. die gesamte Reaktion an der Phasengrenze stattfindet. Dies ist stets der Fall, wenn alle Zwischenprodukte unlöslich sind (im obigen Beispiel für die Auflösung des Cyanids). Dann muss für jeden Formelumsatz die der Bruttoformel der Reaktion entsprechende Menge an komplexbilden den Ionen an die Grenzfläche diffundieren (2 Mol) während gleichzeitig je ein Mol Halogenid und Komplex die Phasengrenze verlässt. Da die Kationen des Lösungsmittels in den Gleichungen nicht erscheinen, kann angenommen werden, dass sie sich im stationären Zustand nicht bewegen.

Für stationäre Diffusion und ebene Anordnung, näherungsweise auch für Zylinder, bei denen die, für die Diffusion massgeblichen Schichtdicken klein gegen den Krümmungsradius sind, gilt das 1. Flicksche Gesetz in der Form :

$$dn = -D \cdot q \cdot \frac{\partial c}{\partial \xi} \cdot dt \qquad (1)$$

(dn = diffundierende Menge, D = Diffusionskoeffizient, q = Oberfläche, c = Konzentration, ξ = Abstand von der Oberfläche).

Wird geführt , so werden die Konzentrationen in Inneren der Flüssigkeit konstant und in 1. Näherung gleich den Anfangswerten gehalten, während das gesamte Konzentrationsgefälle in einer schmalen Schicht der Dicke x an der Phasengrenze auftritt. Es kann mit guter Näherung als linear angenommen werden, so dass sich das Ficksche Gesetz vereinfacht in :

$$\frac{dn}{dt} = v = -\frac{D \cdot q}{x} \cdot \Delta c \qquad (2)$$

bedeuten v/q die pro sec und cm2 Oberfläche gebildete Menge an Silberkomplex (Mol $sec^{-1}cm^{-2}$) , D_1, D_2, D_3 (cm^2 sec^{-1})

die Diffusionskoeffizienten von Losungsmittel, Komplex und

.....

50X1-HUM

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Halogenid, c_1, c_2, c_3 (Mol cm^{-3}) die entsprechenden Konzentrationen an der Schichtoberfläche, c, c',c " die Konzentrationen in der Flüssigkeit, so gilt für das oben angeführte Beispiel des Cyanids :

$$\frac{v}{q} = -\frac{1}{2}\frac{D_1}{x} \cdot (c_1 - c) \qquad (3)$$

für den Silberkomplex :

$$\frac{v}{q} = +\frac{1}{2}\frac{D_2}{x} \cdot (c_2 - c') \qquad (4)$$

für das Halogenid :

$$\frac{v}{q} = +\frac{1}{2}\frac{D_3}{x} \cdot (c_3 - c'') \qquad (5)$$

Enthielt die Lösung anfangs nur Cyanid, kann

$c' = c'' = 0$ gesetzt werden. (Abb. 3)

Gleichzeitig müssen auch die Reaktionsschritte II - III mit derselben gemessenen Geschwindigkeit v/q vor sich gehen. Für die Grenzflächenreaktion existiert also eine Beziehung :

$$\frac{v}{q} = f(c_1, c_2, c_3) = g(c_1, c_2, c_2) \qquad (6)$$

Über die Abhängigkeit dieser Funktionen von den einzelnen Konzentrationen können in vielen Fällen schon Messungen von v/q Aufschluss geben, denn diese liefern bei Kenntnis der Diffusionsschichtdicke und der Diffusionskoeffizienten die jeweiligen Konzentrationen an der Grenzfläche, die für die Reaktionsgeschwindigkeit massgeblich sind. Voraussetzung ist dafür allerdings, dass die Zusammensetzung der entstehenden Stoffe genau bekannt ist. Können aber z.B. verschiedene Komplexe der Zusammensetzung $(AgX_n)^{z-}$ entstehen,

so heisst Gleichung (3).

$$\frac{v}{q} = 1/n \frac{D}{x} (c - c_1) \qquad (7)$$

so dass sich c_1 durch eine Messung von v/q nicht ohne weiteres errechnen lässt.

Die in den Gleichungen auftretenden Diffusionskoeffizienten sind im stationären Fall nicht die des Gesamtelektrolyten, sondern die der Diffundierenden Einzelionen, meist also der

.....

Anionen, da die Kationen sich an der Reaktion nicht beteiligen.

Der Diffusionskoeffizient lässt sich demnach aus der Gleichung.

$$D = \frac{RT}{F^2} \cdot \frac{\Lambda_-}{z_-} \approx 8{,}9 \cdot 10^{-10} \cdot T \cdot \frac{\Lambda_-}{z_-} \left[cm^2 s^{-1}\right] \qquad (8)$$

berechnen. Hierbei bedeutet R die Gaskonstante, F das Faraday $\Lambda - [\Omega^{-1} cm^2]$ die Anionenaequivalent-Leitfähigkeit, z die Wertigkeit des Ions

Lediglich bei der Bildung von Komplexen mit Nichtelektrolyten wie Ammoniak oder Thioharnstoff müssen die Reaktionsprodukte, hier ein komplexes Kation und das Halogenid, mit ihrem gemeinsamen Diffusionskoeffizienten wegwandern, der sich zu

$$D_2 = D_3 \approx 8{,}9 \cdot 10^{-10} \cdot T \frac{\Lambda_+ + \Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \cdot \frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} \qquad (9)$$

ergibt.

Aus der Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Wertigkeit der Ionen folgt, dass bei mehrwertigen Ionen die Gesamtkonzentration in der Umgebung der Schicht gegenüber der Lösung verändert sein wird. (Vergl. Abb. 3) Besitzt der Komplex höhere Ladung als das Anion des Lösungsmittels, resultiert eine Anreicherung und umgekehrt. Dieses Konzentrationsgefälle der Anionen, der natürlich ein gleiches für die Kationen entspricht, kann nur durch ein Diffusionspotential aufrecht erhalten werden, das z.B. im Fall der Anreicherung durch die an der Grenze entstehenden Anionen hervorgerufen wird, und bewirkt, dass die zudiffundierenden Anionen gebremst die wegwandernden beschleunigt werden, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. In diesen Fall wird sich der Diffusionskoeffizient des Lösungsmittels vermindern, der der Reaktionsprodukte gegenüber dem durch Gleichung (8) gegebenen erhöhen.

50X1-HUM

Dieser Effekt ist zu vernachlässigen, wenn alle beteiligten Ionen die gleiche Wertigkeit besitzen. (Z.B. bei der Auflösung von AgCl) in KCN (Abb.3b)

Komplikationen traten auf, wenn verschiedene Komplexe miteinander im Gleichgewicht stehen, oder wenn die zunächst gebildete

.....

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Verbindung schon beträchtlich löslich ist, d.h. die Reaktion nicht rein heterogen verläuft. Dann kann auch innerhalb der Diffusionsschicht ein Umsatz erfolgen, und es kann nicht mehr mit linearem Konzentrationsgefälle innerhalb einer Schicht konstanter Dicke gerechnet werden. Statt dessen ist ein Konzentrationsverlauf etwa wie in Abb. 4 zu erwarten, bei dem ohne zusätzliche Aussagen über den Zusammenhang der einzelnen Konzentrationen keine eindeutigen Aussagen gemacht werden können.

1. Die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen -

Wenn auch im stationären Zustand der Umsatz für alle Reaktionsschritte gleich ist, können die Eigenschaften einzelner Teilreaktionen in Erscheinung treten, wenn sie langsam gegenüber den anderen verlaufen. Es sind dann folgende Grenzfälle möglich.

1. Grenzgeschwindigkeit.

Die eigentliche chemische Reaktion (II - III) verläuft auch bei niedrigen Konzentrationen des Lösungsmittels und hohen Konzentrationen der Reaktionsprodukte noch so schnell. Dann wird die Umsatzgeschwindigkeit allein durch die Diffusion (1) des Lösungsmittels bestimmt, in Gleichung (3) wird c_1, c und ist zu vernachlässigen. In Analogie zu dem entsprechenden Fall bei elektrolytischen Abscheidungen soll dieser Fall als Grenzdiffusion, seine Geschwindigkeit als Grenzgeschwindigkeit bezeichnet werden. Ist er verwirklicht, lässt sich wie üblich aus Messungen von v/q und c die zunächst unbekannte Grösse x experimentell bestimmen.

Bei dieser Reaktionsform lässt sich naturgemäss aus den gemessenen Geschwindigkeiten nichts über die Teilreaktionen II - IV aussagen, jedoch lässt sich zuweilen die Bruttoformel für den Umsatz angeben, da die Grenzgeschwindigkeit v/q umgekehrt proportional der Zahl der Anionen des Lösungsmittels ist, die zur Bildung eines Komplexions nötig sind (Gleichung (?) mit c_1 ν)

Die Geschwindigkeit aller Reaktionen, die mit Grenzdiffusion erfolgen, steigt linear mit der Konzentration des Lösungsmittels. Sie ist ferner unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des festen Stoffes, hier also davon, um welches Halogenid es sich handelt. Zusätze von anderen Stoffen, z.B. auch die Reaktionsprodukte, dürfen die Reaktionsgeschwindigkeit höchstens in dem Mass beeinflussen, wie sie den Diffusionskoeffizienten ändern. Die Temperaturabhängigkeit sämtlicher derartiger Reaktonen muss die der Grösse D/x sein. Für den Diffusionskoeffizienten gilt :

.....

$$D = \frac{k\,T}{6\pi\,\eta\,r} \qquad (10)$$

(k = Boltzmann-Konstante, η = Zähigkeit des Lösungsmittels, hier Wasser, r = Teilchenradius). Seine Temperaturabhängigkeit ist also die des Quotienten T/ η

Komplikationen können wieder dann auftreten, wenn eine schnelle Reaktion an der Grenze zu einem löslichen Zwischenprodukt führt, dass innerhalb der Lösung weiterreagiert. Dieser Fall wird vorliegen, wenn experimentell ein m gefunden wird (Gleichung (7)) das zwischen denen der Teilreaktionen liegt.

2. Langsame Reaktion.

Der 2. Grenzfall liegt vor, wenn in Gleichung(3) $c_1 \longrightarrow c$ geht. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zunächst kann eine der chemischen Reaktionen an der Grenzfläche langsam verlaufen. (Teilreaktion II oder III zeitbestimmend) Ein weiterer wichtiger Fall, der zu langsamer Reaktion führt, ist die zeitbestimmende Diffusion der Reaktionsprodukte (Teilreaktion IV) Sobald die bei der Reaktion entstehenden Stoffe den weiteren Umsatz hemmen, wird die Reaktion nur in dem Mass vor sich gehen, als die Reaktionsprodukte wegdiffundieren können. Es wird sich zeigen, dass ein erheblicher Teil, der Beobachtungen sich quantitativ auf Grund dieser Vorstellung deuten lässt.

Die langsamen Reaktionen bieten ein mannigfaltiges Bild in ihrer Abhängigkeit von den Stoffen, der Konzentration und der Temperatur. Z.B. stieg bei unseren Versuchen die Auflösungsgeschwindigkeit mit der 1., 2. und 3. Potenz der Konzentration an Lösungsreagenz. Sie war stets bei den verschiedenen Halogeniden sehr verschieden, der Temperaturkoeffizient war positiv oder negativ.

Langsam Reaktionen, besonders solche, bei denen die Diffusion der Reaktionsprodukte die Geschwindigkeit begrenzt, sind stark von Zusätzen dieser Stoffe zu dem Lösungsmittel abhängig. Es wurden daher häufig Halogenidionen zugesetzt, um solche Reaktionen zu charakterisieren.

50X1-HUM

Bleiben solche Zusätze unwirksam, obwohl die Reaktion, nicht mit Grenzgeschwindigkeit verläuft, muss eine der chemischen Reaktionen an der Phasengrenze, etwa die, bei der das Halogenid unbeteiligt ist (III) langsam verlaufen.

.....

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Die Experimente -

F. Die Einstellung des stationären Zustandes

Sämtliche Berechnungen gelten nur für den stationären Zustand. Bevor er erreicht ist, treten ganz unübersichtliche Änderungen auf. Nach dem Eintauchen muss sich die Diffusionsschicht erst bilden, die Diffusionskoeffizienten ändern sich stark, da sich zunächst auch die Kationen bewegen. Ausserdem ist die Umsatzgeschwindigkeit dn/dt an der Phasengrenze und damit, entsprechend Gl. (1), auch das Diffusionsgefälle $\partial c/\partial \xi$ eine Funktion der jeweils herrschenden Konzentrationen.

Um zu prüfen, wann Stationarität zu erwarten ist, wurde nach der oben beschriebenen Methode die in verschiedenen Tauchzeiten gelöst Mengen an Silberchlorid bestimmt. Als Lösungsmittel diente KCN in verschiedenen Konzentrationen.

Er erwies sich, dass der aus den Messwerten berechnete Differenzenquotient $\Delta n/q \Delta t$ fast unabhängig von der Konzentration des Cyanids innerhalb von etwa 20 sec auf ungefähr 80 % seines Anfangswertes absinkt und dann konstant bleibt. Bei genügend langen Tauchzeiten kann man daher ohne nennenswerten Fehler mit der mittleren Auflösegeschwindigkeit $v/q = n'/q.t$ (Mol cm^{-2} sec^{-1}) rechnen.

Die benutzten Konzentrationen lagen zwischen 0,1m und 0,0001 m; jeweils in Stufen von Konzentrationsverhältnis 1:4 eingeteilt. Bei sehr niedrigen Konzentrationen mussten entsprechend lange Lösungszeiten verwendet werden. Hier fällt die Löslichkeit des AgCl in Wasser schon störend ins Gewicht. Sie wurde in Blindversuchen ermittelt und die gemessenen Werte damit korrigiert.

Dieselben Versuche mit ähnlichem Resultat wurden für die Auflösung von AgCl in Thiosulfat angestellt. Hierbei wurde gleichzeitig der Einfluss verschiedener Kationen des Lösungsmittels geprüft. Sind die Reaktionsgeschwindigkeit in Stationärzustand nicht von den Kationen abhängen. Wir benutzten die Thiosulfate von Li, Na, E, NH_4, N $(CH_3)_4$, Mg, Ca, Sr in 0,03 m Lösungen (10)

In Tab. 1 sind die aus den Aequivalentleitfähigkeiten nach Gl. (9) berechneten Diffusionskoeffizienten der Salze sowie die nach 10 und 50 sec Tauchzeit gefundenen, auf Na = 1 bezogenen

(10) Das Thiosulfat des wurde durch Zusammengiessen gesättigter Lösungen von Sr Cl_6 und $Na_2S_2O_3$, als Niederschlag erhalten, die Thiosulfate der anderen Metalle durch doppelte Umsetzung ihrer Sulfate oder Karbonate mit Ca S_2O_3 (als Tocesa bei Schering käuflich) dargestellt.

/ oben beschriebenen Annahmen berechtigt, so darf die

Auflösungsgeschwindigkeiten angegeben. Es ist deutlich zu sehen, dass schon nach der kurzen Behandlungszeit die Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit wesentlich kleiner sind, als denen der Diffusionskoeffizienten entspricht, nicht einmal F ist genau der Gang beider Grössen der gleiche ist. Nach 50 sec sind lediglich bei Li und Sr kleine Unterschiede zurückgeblieben, deren Ursache nicht geklärt ist.

Auffällig ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten mit NH_4 - und Na-thiosulfat im stationären Zustand nahezu identisch sind, während sich beim photographischen Fixierprosess durch $(HN_4)_2 N_2 O_3$ fast die doppelte Fixiergeschwindigkeit erzielen lässt. Die Versuche zeigen, dass die Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den Anionen-Aequivalentleitfähigkeiten berechtigt ist.

G. Übersicht über die untersuchten Reaktionen und ihre Geschwindigkeiten -

Wir untersuchten die Auflösungsgeschwindigkeiten der drei Silberhalogenide in wässerigen Lösungen von 5 verschiedenen Komplexbildnern, nämlich Cyanid, Thiosulfat, Ammoniak, Thioharnstoff und Rhodanid, ferner die Umwandlung des Silberchlorids und - bromids in Jodid durch Einwirkung löslicher Jodide :

$$AgCl\ (Br) + J^- \longrightarrow AgJ + Cl^- + (Br^-)$$

Diese Reaktion konnte mit unserer Methode untersucht werden, da sich beim Eintauchen der Silberchlorid oder-bromidelektrode in verdünnte Kaliumjodidlösungen das Silberjodid in sehr lockerer Form als gelbe Schicht auf der Unterlage abscheidet. Daher wird es beim Rühren s.T. weggespült und der Rest kann nach dem Versuch leicht feucht abgewischt werden. Der Grund heirfür dürfte der andersartige Kristallbau und die grössere Gitterkonstante des Dilberjodide sein.

Um eine erste Übersicht zu geben, sind in Tab. 2 die reduzierten, d.h. auf c = 1 bezogenen Auflösegeschwindigkeiten v/q.c (cm.sec-1) für 25° eingetragen. Sie geltan für die ersten 4 Stoffe bei 0,01 m, für die letzten bei 0,1m Lösungen.

1. Grenzdiffusion.

Während Tab. 2 zeigt, dass sich die einzelnen Halogenide fast immer verschieden schnell lösen, ist die Auflösungsgeschwindigkeit der 3 Salze in Cyanid nahezu gleich gross. Weiter fällt an den

.....

SECRET CONTROL
50X1-HUM
SECRET CONTROL - U.S. OFFICIALS ONLY

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Werten der Tabelle 2 auf, dass sich Silberchlorid mit etwa de Doppelten dieser Geschwindigkeit in Silberjodid umwandelt. Beide Beobachtungen legen es nahe, für diese Reaktionen Grenzdiffusionen anzunehmen. Die Diffusionskoeffizienten des Cyanids und Jodids sind nämlich gleich gross, dagegen ist die Zahl m der für einen Formelumsatz benötigten Mole des Lösungsmittels beim Jodid = 1, beim Cyanid = 2, sodass aus Gl. (3) für letzteres die halbe Geschwindigkeit resultiert.

Die Bedingung für die Konzentrationsabhängigkeit bei Grenzdiffusion ist ebenfalls erfüllt. Die reduzierte Auflösegeschwindigkeit der Silberhalogenide in Cyanid ist in einem weiten Bereich konzentrationsunabhängig. (kleine Abweichungen, die stets auf Abnahme der reduzierten Geschwindigkeit bei höheren Konzentrationen führen, lassen sich wohl als Folge der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten erklären. Ausserdem ist es nicht anzunehmen, dass die Näherung des Diffusionsproblems mit linearem Abfall längs einer festen Strecke auch bei beliebig hohen Konzentrationsgradienten gleich gut erfüllt ist.)

Weiterhin erwiesen sich Zusätze von Fremdelektrolyten wie KCl, K r auch in ziemlich grossen Konzentrationen als fast wirkungslos. (Ein Zusatz von 0,2m KCl zu 0,03 m KCN vorringerte die Auflösungsgeschwindigkeit nur um 5 %.) Dies dürfte gleichzeitig ein Beweis dafür sein, dass Diffusionspotentiale hierbei keine Rolle spielen.

Die sicherste Entscheidung, ob es sich bei diesen Reaktionen um Grenzdiffusion handelt, bietet ihre Temperaturabhängigkeit. Sie ist für die beiden Reaktionen in Tab. 3 und 4 angegeben. Die Diffusionskoeffizienten sind nach Gl. (8) mit Hilfe des Temperaturverlaufs von Λ oder wo dieser nicht vorlag, aus dem der Zähigkeit berechnet. (Gl.(10) Weiterhin ist in den Tabellen der Quotient n/v oder D/2 V aufgeführt. (V= reduziert Auflösungsgeschwindigkeit.) Er ergibt die Diffusionsschichtdicke x, sofern Grenzdiffusion vorliegt. (Gl. 17), und ist grösser als x, sowie die Reaktion langsamer verläuft.

Es zeigt sich in der Tat , dass die Bedingungen der Grenzdiffusion zumindest für die Auflösung des Silberchlorids und bromids in Cynaidlösungen sehr gut erfüllt sind. Silberjodid löst sich bei niedrigeren Temperaturen merklich langsamer, die Geschwindigkeit hat jedoch schon bei 45° den Grenzwert erreicht. Auch die Bildung des Silberjodids aus Silberchlorid erfolgt zumindest

.....

bei höheren Temperaturen mit Grenzdiffusion. Der Umsetz des Silberchromids mit Kaliumjodid zeigt dagegen, dass Reaktionen, die nicht mit Grenzgeschwindigkeit verlaufen, im allgemeinen auch ganz andere Temperaturkoeffizienten haben. Aus der Tabelle ist als Mittelwert für die Diffusioneschichtdicke x 4,7 . 10^{-3} cm abzulesen, bemerkenswerter weise fast unabhängig von der Temperatur.

2. Die langsamer verlaufenden Reaktionen.

Wenn die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Lösungsreagens an der Grenzfläche bekannt ist und der Elektrolyt nur dieses enthalt, lässt sich stets eine Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion aufstellen. Aus

$$\frac{v}{q} = F^{*}(c_1) \quad \text{folgt} \quad c_1 = f\left(\frac{v}{q}\right) \qquad (11)$$

Da im stationären Fall die Geschwindigkeit von Grenzflächenreaktion in Diffusion gleich sein muss, kann man (11) mit (3) kombinieren und erhält die Beziehung

$$\frac{v}{q} = \frac{D}{mk}\left(c - f\left(\frac{v}{q}\right)\right) \qquad (12)$$

Die nach v/q aufzulösen ist. Praktisch muss man jedoch meist umgekehrt vorgehen , und aus dem gemessenen v/q zunächst c_1 ausrechnen, um f * (c_1) zu ermitteln.

Ein grosser Teil der von uns gemessenen Reaktionen besitzt Geschwindigkeiten, die proportional der Konzentration c an Lösungsreagens sind. Nach Gl. (12) ist dies nur möglich, wenn die Grenzflächenreaktion proportional c_1 ist :

$$\frac{v}{q} = I \cdot c_1 \qquad (13)$$

Setzt man dies nämlich in Gl. (12) ein, erhält man

$$\frac{v}{q} = \frac{\frac{D_1}{mx} \cdot K}{\frac{D_1}{mx} + K} \cdot c \qquad (14)$$

50X1-HUM

.....

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

also wieder eine lineare Funktion von c. Ist F klein gegen D_1/mx, wird $c_1 = c$ und die geht in Cl. (13) über. Ist dagegen K gross gegen D_1/mx, erreicht die Reaktion Grenzgeschwindigkeit. Löst man (14) nach K auf, so lässt sich dies für alle Temperaturen aus der Temperaturabhängigkeit von D_1 und v/q ermitteln. Näheres über die Bedeutung der Konstanten K, ihre Zahlenwerte und ihre Temperaturabhängigkeit wird in der folgendes Arbeit angegeben.

a) Reaktion mit Ammoniak.
Als Komplexion, das sich bei der Reaktion von Silberhalogeniden mit Ammoniak bildet, scheint nur ($Ag(NH_3)_2)^+$ bekannt zu sein(11).

Der Faktor m beträgt also 2. Die Bildungsgeschwindigkeit wurde für alle drei Halogenide gemessen, wobei die Konzentration zwischen 1,6 n und 0,025 n variiert wurde. Bei Silberjodid ist die Löslichkeit jedoch so gering, dass nur die hohe Konzentration verwendet werden konnte. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist stets genau proportional der Konzentration an Ammoniak. Sämtliche Reaktionen sind sehr stark von kleinen Zusätzen der entsprechenden Halogenide abhängig, z.B. sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit in 0,4 n NH_3 nach Zugabe

von 0,1 m KBr von $3{,}5 \cdot 10^{-9}$ (Mol cm^{-2} sec^{-1}) auf $5{,}7 \cdot 10^{-11}$ (Mol cm^{-2} sec^{-1}). Die Reaktionskonstante K bei einer Temperatur von 25° berechnet sich aus den Messwerten für

AgCl	: 2.24	.	10^{-4}	cm sec^{-1}
AgBr	: 1.24	.	10^{-5}	" "
AgJ	: 1.7	.	10^{-7}	" "

Sie ist also stets sehr klein gegen $\frac{D_1}{2x}$ (hier = $2.3 \cdot 10^{-3}$ cm sec^{-1})

b) Die Reaktion mit Thiosulfat.

Es werden sehr viele Komplexverbindungen beschrieben, am meisten , am meisten gesichert scheinen in Lösungen die Ionen

af ($S_2O_3)^{--}$, $Ag(S_2O_3)_2^{---}$ und $Ag(S_2O_3)_3^{-----}$ zu sein. (12)

Auch hier fanden wir annähernde Linearität in c bei Konzentrationen zwischen 0,64 m und 0,000 156 m. Bei der Auflösung des Silberjodide konnten wir allerdings nur bis zu der Konzentration 0,001 heruntergehen, da die Auflösung denn zu langsam erfolgte.

(11) Siehe z.B. Bodländer und Fittig Z. phys. chem. 39 (1902) 597
(12) Rosenheim und Steinhauser Z. angew. Chemie 25 (1900) 72
Bödlander Ber. dtsch. chem. Ges. 36(1903) 3933
Literatursiche : E. Stenger, H. Stande Fortschritte des Photographie I S. 176 LEIPZIG 1938

.....

Die Reaktion des Silberchlorids mit Thiosulfat hat dieselben Eigenschaften wie die entsprechende mit Cyanid. Sie geht also mit Grenzdiffusion vor sich, wie auch die Temperaturabhängigkeit (Tab. 5) verdeutlicht.

Da der Diffusionskoeffizient des Thiosulfat-Ions jedoch nur etwa halb so gross ist, wie der des Cyanid-Ions , folgt aus der Gleichheit der Geschwindigkeit beider Reaktionen, dass der Umsatz zunächst im wesentlichen nach der Reaktionsformel.

$$AgCl + S_2O_3^{--} \longrightarrow AgS_2O_3^{-} + Cl^{-}$$

vor sich gehen muss.

Diese Reaktion führt zu einer gewissen Verarmung an Anionen an der Phasengrenze, und damit zu einer Beschleunigung der berandiffudierenden Thiosulfationen. Dieser Effekt kann die Beobachtung erklären, dass die reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Konzentrationen noch etwas über die aus dem Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zu berechnende hinausgeht. (Grenzwert der reduzierten Auflösungsgeschwindigkeit (25°)

$2{,}35 \cdot 10^{-3}$ cm sec^{-1}, beobachtet bei 0,000625 n $2{,}60 \cdot 10^{-3}$ cm sec^{-1}, bei hohen Konzentrationen (0,64 n) sinkt die reduzierte Geschwindigkeit bis auf $1{,}51 \cdot 10^{-3}$ cm sec^{-1} ab. Dies dürfte sich z.T. durch die bei mehrwertigen Ionen ziemlich starke Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten erklären. Da jedoch bei einem entsprechenden Zusatz von Natriumsulfat zu verdünnteren Thiosulfatlösungen die reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit nur auf $1{,}96 \cdot 10^{-3}$ sank, muss die Abnahme auch darauf beruhen, dass bei höheren Konzentrationen aber Komplexe mit grösserem Thiosulfatgehalt gebildet werden. (Vergl. Abb. 4).

Auch die Auflösung von Silberbromid durch Thiosulfate muss zunächst zu den Komplex $AgS_2O_3^-$ führen, da die Reaktionsgeschwindigkeit höher ist als bei einer alleinigen Bildung von $Ag(S_2O_3)_2^{---}$ auch bei

Grenzdiffusion möglich wäre. Auch diese Reaktion ist unempfindlich gegen erhebliche Zusätze von Bromiden, wie bereits Sheppart und Mees gefunden haben (13) . Der Quotient aus Diffusionskoeffizient und Reaktionsgeschwindigkeit steigt hier deutlich mit wachsender Temperatur (Tab. 5).

50X1-HUM

.....

(13) Shepoard und Mees loc. cit.

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Reaktionen, lässt sich die Auflösung des Silberjodids in Thiosulfat schon durch kleine Mengen der Reaktionsprodukte stark bremsen, und führt unmittelbar an der Grenzfläche zu einem Komplex der Form $(Ag\ (S_2O_3)_2)^-$, wie später noch genauer begründet wird. Diese Reaktion entspricht völlig der Bildung der Komplexen Cyanidverbindungen.

Für die Reaktionskonstanten ergibt sich :

AgBr : 2.98. 10^{-3} cm sec^{-1} (25°)
AgJ : 1.45. 10^{-4} " "

c. Reaktion mit Thioharnstoff.

Für die Komplexe des Silbers mit Thioharnstoff werden die Verbindungen $Ag(CS(NH_2)_2)_2^+$ und $Ag\ (CS(NH_2)_2)_3^+$ beschrieben (14). Unsere Experimente zeigen, dass mit wachsender Konzentration die reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit des Silberchlorids zunächst konstant ist, oberhalb von 0,03 m aber absinkt. Bei Silberbromid folgt auf das konstante Gebiet bei höheren Konzentrationen ein Anstieg, bei Silberjodid konnten wir nur das Gebiet höherer Konzentrationen verfolgen, bei dem der Anstieg noch etwas steiler verläuft als bei Silberbromid. Übersichtlicher werden die Verhältnisse, wenn man nicht mit der Bruttokonzentration rechnet, sondern mit der aus Gleichung (3) ermittelten Grenzflächenkonzentration. (Als Diffusionskoeffizient wurde der für Harnstoff gemessene benutzt.) In Abb. 5 ist log v/q gegen log c_1 für die verschiedenen Halogenide aufgetragen. Um c_1 zu berechnen ist es allerdings nötig, den Faktor m (Gleichung (7)) zu kennen. Jedoch ist die Auflösungsgeschwindigkeit des Jodids so gering, dass sich sowohl für m = 2 wie für m = 3 für c_1 praktisch die gleichen Werte wie für c ergeben. Auch bei der Auflösung des Bromids ist die Abweichung für beide Rechnungsarten noch verhältnismässig gering. Schwieriger ist die Berechnung für das Gebiet höherer Konzentrationen bei Silberchlorid, da hier die Geschwindigkeit nicht mehr sehr weit von der Grenzgeschwindigkeit entfernt ist, so dass sich je nach der Wahl von m sehr verschiedene Grenzkonzentrationen ergeben. Daher ist die Kurve für Silberchlorid nur für das lineare Gebiet mit m = 2 gezeichnet.

Die Abbildung zeigt deutlich, dass bei höheren Konzentrationen ($c_1 > 0{,}03$) ein anderer Reaktionsmechanismus einsetzen muss.

.....

(14) S. nächste seite

Bei niedrigen Konzentrationen ist $v/q = E\ c_1$, bei den höheren mit guter Genauigkeit $v/q = K'\ c_1^{3/2}$. (Formelle auf besondere Seite). Beim Silberbromid konnte der Übergang zwischen beiden Reaktionsordnungen beobachtet werden bei Silberjodid nur die Reaktion mit der höheren Ordnung. Die Beobachtungen lassen sich unschwer als Übergang von der bevorzugten Bildung von $[Ag(Thi)_2]$ zu $[Ag(Thi)_3]$ deuten. Eine nähere Begründung soll später gegeben werden. Alle drei Reaktionen sind sehr empfindlich, gegen Zusätze von Halogenid oder Silbersalzen. Aus den Messwerten folgt für 20°.

AgCl : K = 7.70. 10^{-3} cm sec^{-1}
AgBr : K = 4.42. 10^{-4} " "
AgBr : K' = 1.43. 10^{-1} cm 5/2. $Mol^{-\frac{1}{2}}$ sec^{-1}
AgJ : K' = 3.92. 10^{-3} cm 5/2. $Mol^{-\frac{1}{2}}$ sec^{-1}

d) Reaktion mit Rhodanid.

Wie bei den Thiosulfaten ist der Reaktionsmechanismus auch bei der Bildung komplexer Rhodanide verschieden, je nach dem welches Silbersalz gelöst wird. Im allgemeinen wird angenommen, dass bei Konzentrationen unterhalb 0,2 m die Lösung bevorzugt $[Ag(CNS)_2]$ oberhalb 0,3 m im wesentlichen $[Ag(CNS)_4]$ enthält.(15)

Eine auf einen solchen Übergang deutende Beobachtung konnten wir aber nur bei der Auflösung des Silberjodids machen. In Abb. 6 ist wieder log v/q gegen log c_1 aufgetragen. Man sieht, dass bis zu Konzentrationen von 0,3 m die Auflösungsgeschwindigkeit des Silberjodids annähernd proportional der Konzentration ist, bei höheren Konzentrationen jedoch ungefähr mit dem Ausdrat von c_1 wächst. Dagegen bietet die Auflösung von Silberchlorid und bromid ein völlig anderes Bild : ihre Geschwindigkeit ist bei Konzentrationen unterhalb 0,5 m eindeutig proportional der 3. Potenz. Bei noch höheren Konzentrationen ist die Berechnung von c_1 für m = 2 und 4 sehr verschiedene Resultate ergibt. (Aufgezogene Kurve für m = 2, punktierte für m = 4).

Die Werte für m = 2 scheinen den wirklichen Verhältnissen mehr entsprechen.

Anscheinend wird an der Grenzfläche zunächst $[Ag(CNS)_2]$ gebildet, das indem Masse, wie es dem Gleichgewicht

.....

(14) Lumiere und Seyewetz, C. 1909 1 408
Conkol, Z. Elektro. chem. 40 (1934) 302

(15) G. Bodländer Ber. dtsch. Chem. Ges. 36 (1903) 3933

50X1-HUM

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

$$[Ag(CNS)_2^-] + 2\ CNS^- \rightleftarrows [Ag(CNS)_4]^{---}$$

entspricht, dann in $[Ag(CNS)_4]^{---}$ übergeht gl. Abb. a, jedoch ohne Grenzdiffusion, wenn $[Ag(CNS)_4]^{---}$ an der Grenzfläche vorhanden ist, führt das wie in Abb. 3a wegen seiner hohen Ladung auf eine Anreicherung von Anionen an der Grenzfläche, also auf ein negatives Diffusionspotential, dass die Diffusion des Rhodanids hemmt. In der Tat fanden wir bei einer Zugabe von KCl das Diffusionspotentielle ausschaltet, eine deutliche Beschleunigung der Reaktion (Tab.6).

Dagegen setzt schon ein Zusatz von 0,05 mKCl zu 0,5 m NH_4CNS die Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa den Teil herab.

Bemerkenswert ist das bei Rhodanid die Auflösungsgeschwindigkeit des Silberchlorids und bromids fast die gleiche ist, sowohl keine Grunddiffusion vorliegen kann. Nach dem oben angegeben Schema durfte also hier den Reaktonschritt VI entsprechende Zeit der Reaktion langsam verlaufen.

Für die Auflösung des Silberjodids ergibt sich bei Konzentrationen unter 0,3 n. : $K = 1.38.10^{-6}$ cm sec^{-1} (25º)

bei Konzentrationen über 0,3 m : $K' = 5.7.10^{-3}$ $\frac{cm^4}{Mol\ sec.}$ (25º)

Die bisher mitgeteilten Versuche zeigen, dass die Komplexbildung meist in mehreren Stufen erfolgt. Sie ist einfach zu beschreiben, wenn es sich um eine rein heterogene Reaktion handelt, jedoch werden die Verhältnisse unübersichtlicher, wenn innerhalb der Lösung weitere Komplexe entstehen können. Im ersten Fall genügt es, ein lineares Konzentrationsgefälle an der Kristalloberfläche anzunehmen, mit den die Reaktionsgeschwindigkeit durch des Diffusionsgesetz verknüpft ist. Je nach der Art der entstehenden Verbindung verläuft die Bildung der Komplexe nach verschiedenen Ordnungen. Ihre Geschwindigkeit hängt von den Diffusionskoeffizienten und einer empirischen Konstanten ab, die in einigen Fällen mit der Beständigkeit der entstehenden Komplexe zusammenhängt. (Vgl. die folgende Arbeit).

Obwohl die Grundlagen dieser Betrachtungsweise auch für den photographischen Fixierprozess gültig sein werden, ist eine genaue Übertragung nicht ohne weiteres möglich. Dies gilt besonders für die Einstellung stationärer Vorhältnisse und die Oberflächengrösse. Denn während der Auflösung der Silberhalogenidkörner verändert sich gleichzeitig deren Oberfläche. Daher erschien es notwendig, noch einige Versuche an photographischen Schichten durchzuführen, über die später berichtet werden soll. Immerhin scheint es bemerkenswert dass die an unserem Modell gefundenen Resultate beim Thiosulfat als erstes Reaktionsprodukt eine Verbindung etwa mit der Formel $(Ag(S_2O_3))$ - nahelegen und dass die Reaktion des Silberbromids mit Thiosulfat nicht mit Grenzdiffusion zu verlaufen scheint, wie Sheppard und Mees angenommen haben.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Greifswald, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Tabelle 1

Auflösungsgeschwindigkeit von Silberchlorid durch die Thiosulfate verschiedener Metalle (25º)

Lösungsmittel	Diffusionskoeffizient D ($\frac{cm^2}{sec}$)	$\frac{D}{D_{Na_2S_2O_3}}$	Reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit V(cm sec^{-1}) (30 sec Tauchseit)	$\frac{V}{V_{Na_2S_2O_3}}$
$Na_2S_2O_3$	0,67 . 10^{-5}	0,62	2,30 . 10^{-3}	1,02
$Sr\ S_2O_3$	0,72 . 10^{-5}	0,66	1,97 . "	0,87
$Ca\ S_2O_3$	0,73 . "	0,67	2,19 . "	0,97
$Li_2S_2O_3$	0,92 . "	0,85	1,79 . "	0,79
$N(CH_3)_4)_2\ S_2O_3$	1,02 . "	0,94	2,08 . "	0,92
$_2S_2O_3$	1,09 . "	1,00	2,26 . "	1,00
S_2O_3	1,35 . "	1,24	2,40 . "	1,06
$_4)_2S_2O_3$	1,35 . "	1,24	2,40 . "	1,06

SECRET CONTROL
U.S. OFFICIALS ONLY
50X1-HUM

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Tabelle 2.

Reduzierte Auflösungsgeschwindigkeiten (cm sec^{-1}) der Silberhalogenide in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°.

Lösungsmittel	AgCl	AgBr	AgJ
J^-	4,11 . 10^{-3}	2,55 . 10^{-3}	———
CN^-	2,26 . "	2,25 . "	2,00 . 10^{-3}
$S_2O_3^{--}$	2,26 . "	1,35 . "	0,132 . "
$CS(NH_2)_2$	1,57 .. "	0,552 . "	0,0277 . "
NH_3	0,204 = "	0.00123. "	0,00017. "
CNS^-	0,0073 . "	0,0042 . "	0,00137. "

.....

SECRET CONTROL
U.S. OFFICIALS ONLY

50X1-HUM

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

SECRET CONTROL
Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2
50X1-HUM

Tabelle 3.

Temperaturabhängigkeit der Auflösung von Silberhalogeniden in Cyanid

Temp.	Diffusionskoeffizient D $cm^2\ sec^{-1}$	Reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit V ($cm\ sec^{-1}$) von : AgCl	AgBr	AgJ	$\frac{D}{2V}$ (AgCl)	$\frac{D}{2V}$ (AgBr)	$\frac{D}{2V}$ (AgJ)
1,5°	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$0,95 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
15°	1,58 "	1,64 "	1,78 "		4,8 "	4,4 "	
25°	2,06	2,26 "	2,25 "	1,99 "	4,6 "	4,6 "	5,2 "
35°	2,59	2,70 "	2,75 "		4,8 "	4,7 "	
45°	3,16	3,12 "	3,09 "	3,16 "	5,0 "	5,1 "	5,0 "

Tabelle 4.

Temperaturabhängigkeit der Bildung von AgJ aus AgCl und AbGr.

Temp.	Diffusionskoeffizient D ($cm\ sec^{-1}$)	Reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit V ($cm\ sec^{-1}$) AgCl	AgBr	$\frac{D}{V}$ AgCl	$\frac{D}{V}$ AgBr
0°	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$
15°	1,61 "	3,14 "	1,54 "	5,1 "	10,4 "
25°	2,08 "	4,11 "	2,45 "	5,1 "	8,5 "
35°	2,60 "	5,25 "	3,77 "	5,0 "	6,9 "
45°	3,17 "	6,64 "	5,12 "	4,8 "	6,2 "

Tabelle 5.

Temperaturabhängigkeit der Auflösung von Silberhalogeniden in Thiosulfat. (0,01 m)

Temp.	Diffusionskoeffizient $cm^2\ sec^{-1}$	Reduzierte Auflösungsgeschwindigkeit V ($cm\ sec^{-1}$) von : AgCl	AgBr	AgJ	$\frac{D}{V}$ AgCl	$\frac{D}{V}$ AgBr	$\frac{D}{2V}$ AgJ
0°	$0,54 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$0,62 \cdot 10^{-3}$	$0,036 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$75 \cdot 10^{-3}$
15°	0,81 "	1,61 "	1,00 "	0,071 "	5,0 "	8,1 "	53 "
25°	1,14 "	2,26 "	1,33 "	0,133 "	5,0 "	8,6 "	43 "
35°	1,45 "	2,85 "	1,60 "	0,196 "	5,0 "	9,0 "	36 "
45°	1,77 "	3,95 "	1,89 "	0,271 "	4,9 "	9,4 "	32 "

Tabelle 6.

Auflösungsgeschwindigkeit von Silberchlorid in 0,58 m Ammoniumrhodenid bei Zugabe von KCl

Kons. KCl	Auflösungsgeschwindigkeit v/o ($Mol\ cm^{-2}\ sec^{-1}$)
0,0 m	$0,77 \cdot 10^{-7}$
0,1 "	0,82 "
0,5 "	1,02 "

SECRET CONTROL
U.S. OFFICIALS ONLY
Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2

CONTROL
OFFICIAL USE ONLY

Zusammenfassung des 1. Teiles.

Als Modell des Fixiervorganges photographischer Schichten und als Beispiel der Kinetik von Reaktionen an und in der Nähe von Phasengrenzen wird die Umwandlung von Silberhalogeniden in lösliche Komplexverbindungen sowie die Bildung von Silberjodid aus Silberchlorid in Kaliumjodidlösungen untersucht.

Die Silberhalogenide werden als Deckschichten durch anodische Polarisation von Silber un Halogenid-Lösungen erzeugt. Sie werden durch Eintauchen in wässerige Lösungen von Thiosulfat, Rhodenid, Cyanid, Thiharnstoff und Ammoniak teilweise gelöst. Der ungelöste Rest der Schichten wird durch kathodische Polarisation abgebaut. Die jeweils gelöste Menge ergibt sich aus der Differenz von Aufbau- und Abbauzeit.

Zur Deutung der Experimente werden die Diffusionobedingungen für den stationären Zustand zunächst für reine Grenzflächenreaktionen formuliert. Der Fall von Folgereaktionen innerhalb der Flüssigkeit wird qualitativ behandelt.

Die allgemeine Reaktionsgleichung ergibt sich aus der Kombination von Diffusionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeit der Reaktion an der Grenzfläche.

Die Versuche ergeben, dass letztere in vielen Fällen proportional der Grenzflächenkonzentration an Lösungsreagenz ist. Denn ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine einfache lineare Funktion der Diffusionskonstanten und Schichtdicken sowie einer reaktionsspezifischen Konstanten.

Je nach dem Verhältnis beider Grössen wird die Diffusion zur Kristalloberfläche oder die Grenzflächenreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Dementsprechend ist der Temperaturkoeffizient im ersten Fall der des Diffusionskoeffizienten, im letzteren eine für die Reaktion charakteristische Grösse.

Die Grenzflächenreaktion verläuft bei einigen Reagenzien bei Veränderung ihrer Konzentration in verschiedener Ordnung. Dies wird auf das bevorzugte Entstehen von je nach den Versuchsbedingungen verschiedenen Komplexen zurückgeführt. Die auf Grund der Versuche als Reaktionsprodukte wahrscheinlich gemachten Komplexe werden mit in der Literatur bekannten identifiziert.

....

Unterschriften zu den Abbildungen des 1. Teils

Abb. 1. Schaltung der Apparatur zum Auf- und Abbau der Silberhalogenidschichten.
R R_1 = Regelwiderstand, A = Milliamperemeter,
X P = Polwender, R_2 = Vorwiderstand des Voltmeters V
AE = Arbeitselektroden, GE = Gegenelektroden,
VE = Vergleichselektroden.

Abb. 2 Schnitt durch die Rühreinrichtung mit eingeschobenen Arbeitselektroden.
L = Gefässe für das Lösungsreagens, T = Thermostat
R = Rührer AE = Arbeitselektroden, F = Führungsstab

Abb.3. Konzentrationsverlauf an der Phasengrenze ohne Berücksichtigung von Folgereaktionen.
c_1 Konzentration an Lösungrreagens, c_2 = Konzentration des Komplexes, c_3 = Konzentration des Halogenids,
c_+ = Kationenkonzentration , x = Diffusionsschichtdicke.

a) Beipiel der Lösung von AgJ in $Na_2S_2O_3$
($D_1:D_2:D_3$ = 0,5:0,33: 1,0)

b) Grenzdiffusion. Beispiel : Lösung von AgCl in $Na_2S_2O_3$
(Bildung von Ag (S_2O_3) - ‖ Kationenkonzentration gestrichelt -
$D_1:D_2:D_3$ = 0,5:0,9:1,0. Ebenso für die Bildung von Kg $(CN)_2$ Kationenkonzentration punktiert,
($D_1:D_2:D_3$ = 1:0,9:1)

Abb. 4 . Ungefährer Konzentrationsverlauf bei der Bildung mehrerer Komplexe, die miteinander im Gleichgewicht stehen.
c_2 = Konzentration des lösungsmittelärmeren Komplexes,
c_2'= Konzentration des Lösungsmittelreicheren Komplexes.

Abb. 5. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v/q von der Grenzflächenkonzentration an Lösungsreagens (c_1) bei der Lösung der Silberhalogenide in Thiharnstoff.

Abb. 6. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v/q von der Grenzflächenkonzentration c_1 an Lösungsreagens bei der Auflösung der Silberhalogenide in Ammonrhodanid Ausgezogener Teil, der oberen Kurve : berechnet für primäre Bildung von Ag $(CNS)_2^-$, punktierter Teil : berechnet für primäre Bildung von Ag $(CNS)_4$.

50X1-HUM

CONTROL
OFFICIAL USE ONLY

Declassified in Part - Sanitized Copy Approved for Release 2012/04/06 : CIA-RDP83-00415R003300050016-2